

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273677

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	C
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 8 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-92734	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月19日	(72) 発明者	砂川 拓也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	渡辺 浩志 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	能間 俊之 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題解決手段】 メジアン径が3.0～20.0 μmであり、粒径1 μm以下の粒子の含有率が10体積%以下である組成式 $Li_x Co_y M_z Ni_{1-x-y-z} O_2$ [式中、MはB、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In及びSnの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1$ 、 2 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ である。] で表される複合酸化物粉末を正極活物質とする。

【効果】 充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】メジアン径が3.0～20.0 μm であり、粒径1 μm 以下の粒子の含有率が10体積%以下である組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{O}_2$ 〔式中、MはB、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In及びSnの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $2 \cdot 0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ である。〕で表される複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池。 10

【請求項2】メジアン径が6.0～15.0 μm であり、粒径1 μm 以下の粒子の含有率が10体積%以下である組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{O}_2$ 〔式中、MはB、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In及びSnの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $2 \cdot 0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ である。〕で表される複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池。 20

【請求項3】メジアン径が3.0～20.0 μm であり、粒径1 μm 以下の粒子の含有率が10体積%以下である組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{O}_2$ 〔式中、MはB、Mg、Al、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Cu、Zn及びGaの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $2 \cdot 0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ である。〕で表される複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池。

【請求項4】メジアン径が6.0～15.0 μm であり、粒径1 μm 以下の粒子の含有率が10体積%以下である組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{O}_2$ 〔式中、MはB、Mg、Al、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Cu、Zn及びGaの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $2 \cdot 0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ である。〕で表される複合酸化物粉末を正極活物質とするリチウム二次電池。

【請求項5】前記複合酸化物粉末は、BET法での比表面積が0.15～2.00 m^2/g である請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、 50

リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要が無いいため正極活物質を適宜選択することにより高電圧化及び高容量化が可能であることから、電子機器のポータブル化、コードレス化の普及に伴い、それらの駆動電源として注目されている。

【0003】リチウム二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)が既に実用されており、これを使用することにより4V級の高い放電電圧を有する高エネルギー密度の電池が得られているが、コバルト酸リチウムの原材料たるコバルトが、資源的に稀少で、高価であることから、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)の代替使用が検討されている。

【0004】しかしながら、ニッケル酸リチウムには、コバルト酸リチウムに比べて結晶構造が不安定なために、充放電サイクルにおける容量低下が著しいという問題がある。

【0005】この問題を解決した正極活物質としては、ニッケル酸リチウム中のニッケル原子の一部をコバルト原子及びマンガン原子で置換して成る複合酸化物が報告されているが(特開平8-37007号公報参照)、コバルト酸リチウムの代替品として実用するには、充放電サイクルにおける結晶構造の安定性が未だ不十分である。

【0006】したがって、本発明は、充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。この目的は、以下に述べるように、特定の正極活物質を使用することにより達成される。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)は、メジアン径が3.0～20.0 μm であり、粒径1 μm 以下の粒子の含有率が10体積%以下である組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{O}_2$ 〔式中、MはB、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In及びSnの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $2 \cdot 0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ である。〕で表される複合酸化物粉末を正極活物質とする。なお、メジアン径とは、頻度曲線上の頻度50%における粒径であり、平均粒径の1種である。 30

【0008】本発明において上記の組成を有する複合酸化物粉末を使用することとしているのは、これらが、充放電サイクル時のリチウムイオンの吸蔵及び放出の繰返しに伴う結晶構造の劣化が小さいからである。組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{O}_2$ 〔式中、MはB、Mg、Al、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Cu、Zn及びGaの中から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $2 \cdot 0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ である。〕で表される複

合酸化物粉末が、充放電サイクルにおける結晶構造の劣化が特に小さいので、好ましい。

【0009】複合酸化物粉末のメジアン径が $3.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ に限定されるのは、メジアン径が $3.0 \mu\text{m}$ 未満の場合は、粉末の総表面積が大きくなり過ぎて電解液と反応し易くなり、その結果、電解液の分解生成物が正極活物質の粒子表面に堆積して、充放電サイクルにおける放電容量の急激な減少を招き、一方、メジアン径が $20.0 \mu\text{m}$ を超える場合は、粉末の総表面積が小さくなり過ぎて充放電時のリチウムイオンの吸蔵及び放出が小さな面積で行われるようになり、その結果、充放電サイクルにおける正極活物質の急激な劣化を招くからである。特に好ましい複合酸化物粉末は、メジアン径が $6.0 \sim 15.0 \mu\text{m}$ のものである。

【0010】複合酸化物粉末の粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率が10体積%以下に限定されるのは、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子の含有率が10体積%を超える場合は、粉末の総表面積が大きくなり過ぎて電解液と反応し易くなり、その結果、電解液の分解生成物が複合酸化物の粒子表面に堆積して、充放電サイクルにおける放電容量の急激な減少を招くからである。

【0011】複合酸化物粉末としては、BET法での比表面積が $0.15 \sim 2.00 \text{m}^2/\text{g}$ のものが、充放電サイクル特性が特に良いリチウム二次電池を得ることができるので、好ましい。

【0012】本発明は、充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極活物質の改良に関する。それゆえ、負極材料、電解液などの電池を構成する他の部材については、従来リチウム二次電池用として実用され、或いは提案されている種々の材料を使用することができる。

【0013】負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属が例示される。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛（天然黒鉛及び人造黒鉛）、コークス、有機物焼成体等の炭素材料；リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、リチウム－錫合金、リチウム－タリウム合金、リチウム－鉛合金、リ

チウム－ビスマス合金等のリチウム合金；及び錫、チタン、鉄、モリブデン、ニオブ、バナジウム及び亜鉛を一種又は二種以上含む、金属酸化物及び金属硫化物が例示される。

【0014】電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、シトラヒドロフラン、2-メチル-1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等の有機溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等の電解質塩を $0.7 \sim 1.5$ モル/リットル溶かした溶液が例示される。

【0015】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実験1）正極活物質の組成と充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0017】【正極の作製】水酸化リチウム（ LiOH ）と、水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）と、水酸化コバルト（ $\text{Co}(\text{OH})_2$ ）と、二酸化マンガン（ MnO_2 ）とを乳鉢中にて種々の割合で混合し、酸素雰囲気下において、 750°C で20時間焼成して、16種の塊状の複合酸化物を得た。

【0018】上記の各複合酸化物を、ジェットミルを用いて粉碎して、正極活物質としての複合酸化物粉末を作製した。複合酸化物中の各元素の原子比（ $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ ）、複合酸化物粉末のメジアン径（ μm ）、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率（体積%）及びBET法による比表面積（ m^2/g ）を表1に示す。なお、メジアン径はレーザー回折法により求めた。また、BET法ではヘリウムを被吸着体として用いた。

【0019】

【表1】

電池	複合酸化物中の各元素の原子比				メジアン径 (μm)	粒径1 μm 以下の粒子の含有率(体積%)	比表面積 (m^2/g)	充放電サイクル(回)
	Li	Ni	Co	Mn				
本発明電池A 1	1.00	0.98	0.01	0.01	10.3	9.5	1.32	325
本発明電池A 2	1.00	0.79	0.01	0.20	10.5	9.2	1.51	332
本発明電池A 3	1.00	0.59	0.01	0.40	9.7	9.2	1.15	340
本発明電池A 4	1.00	0.50	0.10	0.40	10.9	9.3	1.12	329
本発明電池A 5	1.00	0.70	0.20	0.01	10.9	8.9	1.26	330
本発明電池A 6	1.00	0.60	0.20	0.20	10.3	9.0	0.98	329
本発明電池A 7	1.00	0.50	0.20	0.30	9.6	8.6	1.01	327
本発明電池A 8	1.00	0.59	0.40	0.01	10.2	8.9	1.22	325
本発明電池A 9	1.00	0.50	0.40	0.10	11.0	8.8	1.18	331
比較電池B 1	1.00	0.50	0.45	0.05	9.2	9.2	1.54	159
比較電池B 2	1.00	0.50	0.05	0.45	9.5	9.7	1.25	157
比較電池B 3	1.00	0.45	0.15	0.40	10.1	9.6	0.86	160
比較電池B 4	1.00	0.45	0.40	0.15	10.7	9.5	1.23	162
比較電池B 5	1.00	0.90	0.00	0.10	9.9	9.4	0.94	103
比較電池B 6	1.00	0.90	0.10	0.00	10.6	9.0	1.16	110
比較電池B 7	1.00	1.00	0.00	0.00	9.8	8.9	1.04	57

【0020】上記の各複合酸化物粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを重量比90:6:4で混練して正極合剤とし、この正極合剤を2トン/ cm^2 の圧力で直径20mmの円板状に加圧成型した後、真空中において、250°Cで2時間加熱処理して、正極を作製した。

【0021】〔負極の作製〕リチウム-アルミニウム合金の圧延板を直径20mmの円板状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0022】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を溶かして、電解液を調製した。

【0023】〔電池の作製〕上記の正極、負極及び電解液を用いて、扁平形のリチウム二次電池(本発明電池A1~A9及び比較電池B1~B7)を作製した。図1は、ここで作製したリチウム二次電池の断面図であり、同図に示すリチウム二次電池BAは、正極1、負極2、これらを離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7、絶縁パッキング8などからなる。正極1及び負極2は、電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正極缶4及び負極缶5が形成する電池缶内に収容されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、負極2は負極集電体7を介して負極缶5に、それぞれ接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0024】〔充放電サイクル試験〕各電池について、電流密度0.5mA/ cm^2 で4.25Vまで充電した

後、電流密度0.5mA/ cm^2 で2.75Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、放電容量が1サイクル目の放電容量の90%を下回るまでの充放電サイクル(回)を求めた。結果を、先の表1に示す。

【0025】表1より、本発明電池A1~A9は、比較電池B1~B7に比べて、充放電サイクル特性が格段に良いことが分かる。これは、本発明電池A1~A9に使用した複合酸化物は、比較電池B1~B7に使用した複合酸化物に比べて、充放電サイクルにおける結晶構造の安定性が良いからである。

【0026】〔実験2〕水酸化リチウムと水酸化ニッケルと水酸化コバルトと表2に示すM原料とを、Li:Ni:Co:M(Mは、B、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In又はSn)の原子比1.0:0.6:0.3:0.1で乳鉢中にて混合し、酸素雰囲気下において、750°Cで20時間焼成して、24種の塊状の複合酸化物を得た。

【0027】上記の各複合酸化物を、ジェットミルを用いて粉碎して、複合酸化物粉末を作製した。複合酸化物粉末のメジアン径(μm)、粒径1 μm 以下の粒子の含有率(体積%)及びBET法による比表面積(m^2/g)を表2に示す。

【0028】

〔表2〕

電池	元素Mの原料	メジアン径 (μm)	粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の 粒子の含有率(体 積%)	比表面積 (m^2/g)	充放電サ イクル (回)
本発明電池A10	H_2BO_3	10.2	9.7	1.55	330
本発明電池A11	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	11.0	9.4	0.83	328
本発明電池A12	$\text{Al}(\text{OH})_3$	9.8	8.9	1.26	342
本発明電池A13	SiO	9.7	9.6	1.07	312
本発明電池A14	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10.9	10.2	1.32	325
本発明電池A15	Sc_2O_3	10.5	10.7	1.23	308
本発明電池A16	$\text{Ti}(\text{OH})_3$	9.5	9.7	0.84	330
本発明電池A17	V_2O_5	10.1	10.1	1.01	331
本発明電池A18	Cr_2O_3	9.9	10.0	0.83	310
本発明電池A19	FeOOH	10.7	9.7	1.15	339
本発明電池A20	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	10.4	11.2	0.96	328
本発明電池A21	ZnO	11.0	10.7	1.24	330
本発明電池A22	Ga_2O_3	9.5	10.4	1.27	329
本発明電池A23	CoO_2	10.4	9.7	1.38	305
本発明電池A24	Y_2O_3	10.3	8.8	0.75	301
本発明電池A25	Nb_2O_5	9.7	10.2	1.54	309
本発明電池A26	MoO_3	10.0	10.3	1.39	302
本発明電池A27	RuO_2	10.1	10.9	0.84	304
本発明電池A28	Rh_2O_3	9.9	10.7	1.45	305
本発明電池A29	PdO	9.7	9.7	1.22	310
本発明電池A30	Ag_2O	11.9	10.4	0.74	301
本発明電池A31	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	10.7	9.9	1.63	302
本発明電池A32	In_2O_3	10.4	10.0	1.31	301
本発明電池A33	SnO	9.7	9.0	1.77	304

【0029】上記の各複合酸化物粉末を正極活物質として使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム二次電池（本発明電池A10～A33）を作製し、各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行った。結果を先の表2に示す。

【0030】表2より、複合酸化物の充放電サイクルにおける安定性を改善するためのNiの一部置換元素Mとしては、Mn以外にもB、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In及びSnが可能であることが分かる。また、表1及び表2より、Niの一部置換元素Mとしては、B、Mg、Al、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Cu、Zn及びGaが好ましいことが分かる。

【0031】（実験3）水酸化リチウムと水酸化ニッケルと水酸化コバルトと二酸化マンガンとを、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比1.0:0.6:0.3:0.1で乳鉢中にて混合し、酸素雰囲気下において、750°Cで20時間焼成して、組成式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ で表される塊状の複合酸化物を得た。

【0032】上記の複合酸化物を、ジェットミルにより種々の条件で粉碎し、9種の複合酸化物粉末を作製した。各複合酸化物粉末のメジアン径、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率（体積%）及び比表面積（ m^2/g ）を表3に示す。

【0033】

【表3】

電池	メジアン径 (μm)	粒径1 μm 以下の粒子の含有率 (体積%)	比表面積 (m^2/g)	充放電サイ クル (回)
本発明電池A34	3.0	10.0	1.99	301
本発明電池A35	6.0	10.0	1.72	329
本発明電池A36	12.5	8.2	1.55	332
本発明電池A37	15.0	5.5	1.34	335
本発明電池A38	20.0	2.1	1.27	302
比較電池B8	2.2	10.0	1.97	195
比較電池B9	21.4	0.5	0.74	182
比較電池B10	12.6	10.5	1.18	173
比較電池B11	10.5	12.0	1.24	165

【0034】上記の各複合酸化物粉末を正極活物質として使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム二次電池（本発明電池A34～A38及び比較電池B8～B11）を作製し、各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行った。結果を先の表3に示す。

【0035】表3より、メジアン径が3.0～20.0 μm であり、且つ粒径1 μm 以下の粒子の含有率が10体積%以下である本発明電池A34～A38は、メジアン径又は粒径1 μm 以下の粒子の含有率が本発明で規制するそれぞれの範囲を外れる比較電池B8～B11に比べて、充放電サイクル特性が良いことが分かる。また、同表において、本発明電池A34～A38の中でも、本発明電池A35～A37の充放電サイクル特性が特に良いことから、メジアン径が6.0～15.0 μm の複合酸化物を使用することが好ましいことが分かる。

【0036】（実験4）水酸化リチウムと水酸化ニッケルと水酸化コバルトと二酸化マンガンとを、Li:Ni:Co:Mnの原子比1.0:0.6:0.3:0.1で乳鉢中にて混合し、酸素雰囲気下において、750 $^{\circ}\text{C}$ で20時間焼成して、組成式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ で表される塊状の複合酸化物を得た。この際、使用する各原料の粒径を種々変えて細孔や形状を調節することにより、メジアン径又は比表面積が異なる18種の塊状の複合酸化物を得た。

【0037】上記の各複合酸化物を、ジェットミルにより粉碎して、複合酸化物粉末を作製した。各複合酸化物粉末のメジアン径、粒径1 μm 以下の粒子の含有率（体積%）及びBET法での比表面積を表4に示す。

【0038】

【表4】

電池	メジアン径 (μm)	粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の 含有率(体積%)	比表面積 (m^2/g)	充放電サ イクル (回)
本発明電池A39	3.0	9.9	2.00	301
本発明電池A40	3.0	10.0	2.12	275
本発明電池A41	6.0	3.2	0.12	304
本発明電池A42	6.0	9.8	0.15	325
本発明電池A35	6.0	10.0	1.72	329
本発明電池A43	6.0	9.7	2.00	325
本発明電池A44	6.0	9.9	2.05	300
本発明電池A45	12.5	3.9	0.13	297
本発明電池A46	12.5	4.2	0.15	330
本発明電池A36	12.5	8.2	1.55	332
本発明電池A47	12.5	8.9	2.00	323
本発明電池A48	12.5	9.2	2.09	302
本発明電池A49	15.0	3.1	0.13	296
本発明電池A50	15.0	4.5	0.15	342
本発明電池A37	15.0	5.5	1.34	335
本発明電池A51	15.0	9.5	2.00	325
本発明電池A52	15.0	9.7	2.05	299
本発明電池A53	20.0	0.5	0.13	270
本発明電池A54	20.0	0.8	0.15	298
本発明電池A38	20.0	2.1	1.27	302
本発明電池A55	20.0	3.2	2.00	305
本発明電池A56	20.0	4.8	2.09	267

【0039】上記の各複合酸化物粉末を正極活物質として使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム二次電池（本発明電池A39～A56）を作製し、各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行った。結果を先の表4に示す。なお、表4には、本発明電池A35～A38についての結果も表3より転記して示してある。

【0040】表4において、本発明電池A39と本発明電池A40、本発明電池A35、A42、A43と本発明電池A41、A44の比較、本発明電池A36、A46、A47と本発明電池A45、A48の比較、本発明電池A37、A50、A51と本発明電池A49、A52の比較、及び、本発明電池A38、A54、A55と本発明電池A53、A56の比較から、BET法での比表面積が $0.15\sim 2.00\text{m}^2/\text{g}$ の複合酸化物粉末を使用した場合に充放電サイクル特性が特に良いリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0041】

【発明の効果】充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池が提供される。

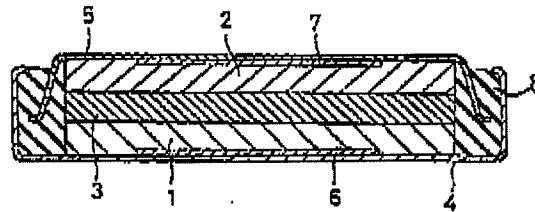
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製したリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|----------|
| BA | リチウム二次電池 |
| 1 | 正極 |
| 2 | 負極 |
| 3 | セパレータ |
| 4 | 正極缶 |
| 5 | 負極缶 |
| 6 | 正極集電体 |
| 7 | 負極集電体 |
| 8 | 絶縁パッキング |

【図1】

BA

フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内